

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003409

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

C08L 33/00

C08F 2/22

C08F 20/18

(21)Application number : 06-238641

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1994

(72)Inventor : YAMAUCHI TOYOAKI  
KAMIYAMA YASUYUKI

(30)Priority

Priority number : 06 81855 Priority date : 20.04.1994 Priority country : JP

## (54) WATER-BASED SILICONE-MODIFIED ACRYLATE POLYMER EMULSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an emulsion improved in water repellency, water resistance, weatherability, pigment-dispersing properties, gloss retention, stain resistance and adhesion by effecting emulsion polymn. of a (meth)acrylic acid ester in the presence of a specific emulsifying agent, and then modifying the resulting polymer with a silicone.

CONSTITUTION: (A) 80-99.95wt.% (meth)acrylic acid ester is emulsion-polymerized in an aq. medium in the presence of (B) 0.05-20wt.% at least one emulsifying agent selected from among ethylenically unsatd. monomers having a sulfonic group or a sulfonate group, and ethylenically unsatd. monomers having a sulphate group to obtain a acrylate polymer emulsion. This emulsion is admixed with (C) a modifier having a silicone structure of the formula II [wherein R1 is H, 1-16C aliph. hydrocarbon, 5-10C aryl, 5-6C cycloalkyl, vinyl, or 1-10C alkyl (meth)acrylate; and R2 is 1-8C alkoxy, acetoxy, or hydroxyl] in an amt. satisfying the relationship of the formula I to effect silicone modification thereof.

$$\frac{1}{2} \leq \frac{(A) + (B)}{(C)} \leq \frac{99}{1} \quad \text{I}$$



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3159234
[Date of registration]	16.02.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3409

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/00	L J G			
C 0 8 F 2/22	M B P			
20/18				

審査請求 未請求 請求項の数19 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-238641

(22) 出願日 平成6年(1994)9月7日

(31) 優先権主張番号 特願平6-81855

(32) 優先日 平6(1994)4月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 山内 豊昭

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 上山 靖之

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54) 【発明の名称】 水性シリコン変性アクリレート重合体エマルジョン

(57) 【要約】

【構成】 アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリレート単量体系 (A) を、スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体等の乳化剤 (B) の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより得られるアクリレート重合体エマルジョンであって、該乳化重合中か又は該乳化重合後に、シリコン構造を有する特定の変性剤 (C) を用いてシリコン変性されてなる水性シリコン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【効果】 撥水性、耐水性、耐候性、顔料分散性、光沢保持性、耐汚染性、密着性に優れた皮膜を提供する。従って、塗料、建材の下地処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤、又は編織布の仕上げ剤として有用であり、特に塗料用、建材の仕上げ材として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単量体系 (A) を、乳化剤 (B) の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより得られるアクリレート重合体エマルジョンであり、該乳化重合中か又は該乳化重合後に、シリコーン構造を有する変性剤 (C) を用いてシリコーン変性されてなる水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンであって、該単量体系 (A) が、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びそれらの混合物よりなる群から選ばれるアクリレート単量体を含み、

該乳化剤 (B) が、スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれ、

該シリコーン構造を有する変性剤 (C) が、式 (I) :  

$$R^1 - Si - (R^2)_3 \quad \cdots \cdots (I)$$

(式中、 $R^1$  は水素原子、炭素数 1~16 の脂肪族炭化水素基、炭素数 5~10 のアリール基、炭素数 5~6 のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数 1~10 のアクリル酸アルキル基、または炭素数 1~10 のメタクリル酸アルキル基であり、

各  $R^2$  はそれぞれ、独立して、炭素数 1~8 のアルコキシ基、アセトキシ基、または水酸基である) で表される、シリコーン構造を有するシラン (I) の少なくとも一種を含むことを特徴とする、水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項 2】 単量体系 (A) と乳化剤 (B) の合計重量に対して、該単量体系 (A) 及び該乳化剤 (B) を、それぞれ 80~99.95 重量%及び 0.05~20 重量%用い、又、上記のシリコーン構造を有する変性剤 (C) を下記の式 (a) :

$$\frac{1}{2} \leq \frac{(A) + (B)}{(C)} \leq \frac{99}{1} \quad \cdots \cdots (a)$$

【式中、(A)、(B) 及び (C) は、(A)、(B) 及び (C) の合計重量に対する、単量体系 (A)、乳化剤 (B) 及び変性剤 (C) のそれぞれの重量%である。】で表わされる関係を満足する量用いることを特徴とする、請求項 1 記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項 3】 該単量体系 (A)、該乳化剤 (B) 及び該変性剤 (C) の合計重量の、該水性媒体の重量に対する比が 75/25 以下であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項 4】 該単量体系 (A) が、更に、アクリルアミド単量体、メタクリルアミド単量体、ビニル単量体、及びカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体からなる群から選ばれる、該アクリレート単量体と共重合可

能な少なくとも 1 種のコモノマーを含み、該アクリレート単量体及び該コモノマーの合計重量に対して、該アクリレート単量体の量及び該コモノマーの量が、それぞれ 90 重量%~100 重量%及び 0 重量%~10 重量%であることを特徴とする、請求項 1 記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項 5】 該単量体系 (A) に含まれる該コモノマーがカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体であることを特徴とする、請求項 4 記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項 6】 該カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸及びその半エステル、フマル酸及びその半エステル、並びにマイレン酸及びその半エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 5 記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項 7】 該乳化剤 (B) としてのスルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体が、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つスルホン酸基又はそのアンモニウム塩かアルカリ金属塩である基を有する化合物であり、又、該乳化剤 (B) としての硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体が、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つ硫酸エステル基又はそのアンモニウム塩かアルカリ金属塩である基を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項 8】 該乳化剤 (B) としてのスルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体が、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つスルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により置換された炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 2~4 のアルキルエーテル基、炭素数 2~4 のポリアルキルエーテル基、炭素数 6 または 10 のアリール基及びコハク酸基からなる群より選ばれる置換基を有する化合物であるか、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物であり、又、該乳化剤 (B) としての硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体が、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つ硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により置換され炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 2~4 のアルキルエーテル基、炭素数 2~4 のポリアルキルエーテル基及び炭素数 6 または 10 のアリール基からなる群より選ばれる置換基を有する化合物であることを特徴とする、請求項 7 記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項 9】 該シリコーン構造を有する変性剤 (C) が、更に、環状シラン、加水分解基を有する線状シロキサン、及び式 (I I) :

3

$$(R^3)_n - Si - (R^4)_{4-n} \cdots (I I)$$

(式中、各 $R^3$ はそれぞれ、独立して、水素原子、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、炭素数5～10のアリール基、炭素数5～6のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数1～10のアクリル酸アルキル基又は炭素数1～10のメタクリル酸アルキル基であり、各 $R^4$ はそれぞれ、独立して、炭素数1～8のアルコキシ基、アセトキシ基又はヒドロキシル基であり、 $n$ は0、2または3である。)で表されるシラン(I I)からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、該シラン(I I)の、上記の環状シラン類、加水分解基を有するシロキサン類及びシラン(I I)からなる群より選ばれる少なくとも1種に対するモル比が少なくとも10/100であることを特徴とする、請求項1記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項10】 該シリコーン構造を有する変性剤(C)が、更に、環状シラン及び式(I I I)：

$$(R^3)_2 - Si - (R^4)_2 \cdots (I I I)$$

(式中、各 $R^3$ はそれぞれ、独立して、水素原子、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、炭素数5～10のアリール基、炭素数5～6のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数1～10のアクリル酸アルキル基又は炭素数1～10のメタクリル酸アルキル基であり、各 $R^4$ はそれぞれ、独立して、炭素数1～8のアルコキシ基、アセトキシ基又はヒドロキシル基である。)で表されるシラン(I I I)からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、該シラン(I I I)の、上記の環状シラン及びシラン(I I I)からなる群より選ばれる少なくとも1種に対するモル比が少なくとも10/100であることを特徴とする、請求項1記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項11】 該単量体系(A)に含まれる該アクリレート単量体が、該単量体系(A)の重量に対して5重量%以上の量の、アクリル酸またはメタクリル酸の炭素数5～12のシクロアルキルエステル、或いはそれらの混合物を含んでいることを特徴とする、請求項1記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項12】 該変性剤(C)を上記乳化重合の系に添加して、該エマルジョンのシリコーン変性を上記の乳化重合中に行うことを特徴とする、請求項1記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

$$\frac{1}{2} \leq \frac{(A^1) + (A^2) + (B^1) + (B^2)}{(C)} \leq \frac{99}{1} \cdots (b)$$

[式中、(A<sup>1</sup>)、(A<sup>2</sup>)、(B<sup>1</sup>)、(B<sup>2</sup>)及び(C)は、(A<sup>1</sup>)、(A<sup>2</sup>)、(B<sup>1</sup>)、(B<sup>2</sup>)及び(C)の合計重量に対する、単量体系(A<sup>1</sup>)、単量体系(A<sup>2</sup>)、乳化剤(B<sup>1</sup>)、乳化剤(B<sup>2</sup>)及び変性剤(C)のそれぞれの重量%であ

4

【請求項13】 該単量体系(A)が、アクリレート単量体を含み且つ互いに同じか異なった(A<sup>1</sup>)及び(A<sup>2</sup>)よりなり、該乳化剤(B)が、該スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、該硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体及びそれ等の混合物よりなる群から選ばれ且つ互いに同じか異なった乳化剤(B<sup>1</sup>)及び(B<sup>2</sup>)よりなり、上記乳化重合をステップ(1)及びステップ(2)の順で行い、ステップ(1)においては、該単量体系(A<sup>1</sup>)を、乳化剤(B<sup>1</sup>)の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより、シードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得、ステップ(2)においては、該単量体系(A<sup>2</sup>)及び該乳化剤(B<sup>2</sup>)を、必要に応じて水性媒体と共に、該予備的水性アクリレート重合体エマルジョンに添加することによって、乳化重合を行い最終的な所望エマルジョンである水性アクリレート重合体エマルジョンを得、

該シリコーン変性を該シリコーン構造を有する変性剤(C)を用いて、該乳化重合中か又は該乳化重合後に行うことを特徴とする、請求項1記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項14】 上記のステップ(2)において、該変性剤(C)を添加し、乳化重合中にシリコーン変性を行うことを特徴とする、請求項13記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項15】 上記の最終的な所望エマルジョンである水性アクリレート重合体エマルジョンを該変性剤(C)で処理して該乳化重合後に該シリコーン変性を行うことを特徴とする、請求項13記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項16】 上記のステップ(1)において、単量体系(A<sup>1</sup>)及び乳化剤(B<sup>1</sup>)の合計重量に対して、該単量体系(A<sup>1</sup>)及び該乳化剤(B<sup>1</sup>)を、それぞれ80～99.95重量%及び0.05～20重量%用い、ステップ(2)においては、単量体系(A<sup>2</sup>)及び乳化剤(B<sup>2</sup>)の合計重量に対して、該単量体系(A<sup>2</sup>)及び該乳化剤(B<sup>2</sup>)を、それぞれ80～99.95重量%及び0.05～20重量%用い、該シリコーン構造を有する変性剤(C)を、以下の式(b)：

【数2】

る。]で表される関係を満足する量を用い、該単量体系(A<sup>1</sup>)及び乳化剤(B<sup>1</sup>)の合計重量の、該単量体系(A<sup>2</sup>)及び乳化剤(B<sup>2</sup>)の合計重量に対する比が1/99～99/1であることを特徴とする、請求項13に記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマル

ジョン。

【請求項17】 上記のステップ(1)において、該単量体系(A<sup>1</sup>)が、該単量体系(A<sup>1</sup>)の重量に対して0.5〜30重量%のカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含むことを特徴とする、請求項16記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項18】 塗料、建材の地下処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤、又は編織布の仕上げ剤であることを特徴とする、請求項1〜17のいずれかに記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【請求項19】 塗料又は建材の仕上げ材であることを特徴とする、請求項18に記載の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、撥水性、耐水性、耐候性、顔料分散性、光沢保持性、耐汚染性、密着性に優れた皮膜を形成し得る水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンに関するものである。

【0002】さらに詳しくは、本発明は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びその混合物からなる群から選ばれるアクリレート単量体を含む単量体系

(A)を、スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる乳化剤(B)の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより得られるアクリレート重合体エマルジョンであって、該乳化重合中か又は該乳化重合後に、シリコーン構造を有する特定の変性剤(C)を用いてシリコーン変性されてなる水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンに関する。本発明の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンは、塗料、建材の地下処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤、又は編織布の仕上げ剤として有用であり、特に塗料用、建材の仕上げ材として有用である。

【0003】

【従来の技術】水性塗料用の樹脂として乳化重合より得られる水性アクリレート重合体エマルジョンは常温あるいは加熱乾燥下で成膜し、比較的耐久性の良好な皮膜を形成することから多く用いられている。しかし、屋外や紫外線に曝露された場合、アクリレート重合体エマルジョンまたはアクリレート重合体エマルジョンに顔料が配合された塗料より得られた皮膜は、つやの低下が速く、また光沢保持性も低いものであった。

【0004】上記の問題を解決するため、水性アクリレート重合体エマルジョンにシリコーンを導入することにより、例えば、紫外線、酸素、水または種々の溶剤に対する抵抗性を高め、耐久性を改善することが知られてい

る。先行技術としてカナダ国特許第842947号、米国特許第3706697号明細書、特開平3-255273号公報および特開平6-122734号公報に開示のエマルジョンがあるが、これらのエマルジョンより得られる皮膜は耐水性に劣る。これは、用いられている乳化剤が、水性アクリレート重合体エマルジョンのエマルジョン粒子に対する反応性がないため、エマルジョン粒子に吸着しているだけなので、エマルジョン粒子中への水の侵入を招きやすいためである。

【0005】ヨーロッパ特許第401496号では、スルホン酸基を有するエチレン性不飽和単量体が用いられているが、アクリル酸エステルとほぼ同量の多量のステレンを使うため紫外線に曝露されると変色してしまい、更に耐候性に劣るという欠点がある。また米国特許第5214095号明細書では、エチレン性不飽和単量体と加水分解性シランとを水性媒体中での乳化重合反応系へ同時に導入するため、生成する水性エマルジョンの分散安定性が悪いという問題があった。

【0006】この水性エマルジョンに安定性改良剤として分散剤、乳化剤を添加しても、成膜助剤や無機顔料を混和する場合、水性エマルジョンが凝集するか、あるいは凝集せずに混和できても光沢に優れる皮膜を得ることができなかった。また安定性改良剤を多く必要とするため、耐水性の良い皮膜は得られなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の水性アクリレート重合体エマルジョンは耐水性や耐候性に劣り、又、この水性エマルジョンに顔料が配合されたものから得られる皮膜は、塗装直後でもつやにおいて不満足なものであり、さらに長期にわたり曝露されると、とくに紫外線に曝露されるとそのつやはますます低下してしまうという問題があった。更に、最近の当業界の要求特性はますます厳しいものとなってきており、より一層の改良が求められている。

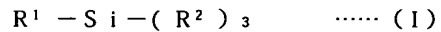
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びそれらの混合物からなる群から選ばれるアクリレート単量体を含む単量体系(A)を、スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる乳化剤(B)の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより得られる水性アクリレート重合体エマルジョンであって、該乳化重合中か、又は該乳化重合後に、特定のシリコーン構造を有する変性剤(C)を用いてシリコーン変性されてなる水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンが、意外にも、耐水性に優れ、且つ長期にわたってつやを保持できる皮膜を与えることを知見し、上記の知見に基づいて本

発明を完成するに至ったものである。

【0009】従って、本発明の一つの目的は、撥水性、耐水性、耐候性、顔料分散性、光沢保持性、耐汚染性、密着性に優れた皮膜を形成し得る新規な水性シリコン変性アクリレート重合体エマルジョンを提供することにある。

【0010】すなわち、本発明は、基本的に単量体系(A)を、乳化剤(B)の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより得られるアクリレート重合体エマルジョンであり、該乳化重合中か又は該乳化重合後に、シリコン構造を有する変性剤(C)を用いてシリコン変性されてなる水性シリコン変性アクリレート重合体エマルジョンであって、該単量体系(A)が、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びそれらの混合物よりなる群から選ばれるアクリレート単量体を含み、該乳化剤(B)が、スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれ、該シリコン構造を有する変性剤(C)が、下記式(I)：



(式中、 $R^1$  は水素原子、炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、炭素数5~10のアリール基、炭素数5~6のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数1~10のアクリル酸アルキル基、または炭素数1~10のメタクリル酸アルキル基であり、各 $R^2$  はそれぞれ、独立して、炭素数1~8のアルコキシ基、アセトキシ基、または水酸基である)で表される、シリコン構造を有するシラン

(I)の少なくとも一種を含むものである、水性シリコン変性アクリレート重合体エマルジョンを提供するものである。

【0011】本発明の水性シリコン変性アクリレート重合体エマルジョンにおいては、単量体系(A)と乳化剤(B)の合計重量に対して、該単量体系(A)を80~99.95重量%、好ましくは90~99.9重量%用い、該乳化剤(B)を、0.05~2.0重量%、好ましくは0.1~1.0重量%用いることができ、又、上記のシリコン構造を有する変性剤(C)を下記の式

(a)：

【0012】

【数3】

$$\frac{1}{2} \leq \frac{(A) + (B)}{(C)} \leq \frac{99}{1} \quad \cdots \cdots (a)$$

(式中、(A)、(B)及び(C)、(A)、(B)及び(C)の合計重量に対する、単量体系(A)、乳化剤(B)及び変性剤(C)のそれぞれの重量%である。)で表わされる関係を満足する量用いることが好ましい。又、該単量体系(A)、該乳化剤(B)及び該変性剤(C)の合計重量の、該水性媒体の重量に対する比は7

5/25以下であることが好ましく、30/70~70/30であることが更に好ましい。

【0013】本発明において、単量体系(A)は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれるアクリレート単量体を含む。本発明において、単量体系(A)は、アクリルアミド単量体、メタクリルアミド単量体、ビニル単量体、及びカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体からなる群から選ばれる、該アクリレート単量体と共重合可能な少なくとも1種のコモノマーを含むことができ、該アクリレート単量体及び該コモノマーの合計重量に対して該アクリレート単量体の量及び該コモノマーの量が、それぞれ90重量%~100重量%及び0重量%~10重量%であることが好ましい。

【0014】本発明において、単量体系(A)に含まれるアクリレート単量体として用いることのできる(メタ)アクリル酸エステルの例としては、アルキル部の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、アルキル部の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、エチレンオキサイド基の数が1~100個の(ポリ)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド基の数が1~100個の(ポリ)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド基の数が1~100個の(ポリ)オキシエチレンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等が挙げられる。(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

【0016】(ポリ)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレートの具体例としては、(メタ)アクリル酸エチレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。

【0017】(ポリ)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレートの具体例としては、(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸テトラプロピレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸テトラプロピレングリ

コール等が挙げられる。

【0018】又、(ポリ)オキシエチレンジ(メタ)アクリレートの具体例としては、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。また、上記以外の具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0019】又、本発明において、単量体系(A)が含むことのできる、アクリレート単量体と共重合可能なモノマーは、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体であることが更に好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸及びその半エステル、フマル酸及びその半エステル、並びにマレイン酸及びその半エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。これらカルボン酸基を持つエチレン性不飽和単量体類は、加水分解性シランの加水分解反応および縮合反応を促進させるための触媒としても作用するので好ましい。

【0020】上記したように、単量体系(A)が含むことのできる、アクリレート単量体と共重合可能なモノマーとしては、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体の他にアクリルアミド単量体、メタクリルアミド単量体及びビニル単量体などを挙げることができる。アクリルアミド単量体及びメタクリルアミド単量体としては(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等があり、

ビニル系単量体としては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ビニルピロリドン、メチルビニルケトン等があり、又、シアン化ビニルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

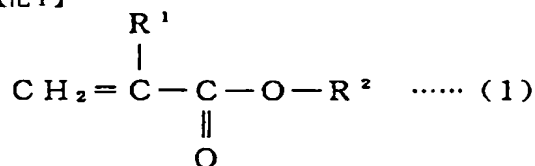
【0021】上記以外に使用可能なモノマーとしては、ビニルトルエン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル、ブタジエン、エチレン等が挙げられる。本発明においては、該単量体系(A)に含まれる該アクリレート単量体が、該単量体系(A)の重量に対して5重量%以上の量の、アクリル酸またはメタクリル酸の炭素数5~12のシクロアルキルエステル、或いはそれらの混合物を含んでいることが好ましく、炭素数5~12の該シクロアルキルは、炭素数1~6のアルキル基、水酸基又はエポキシ基に置換されているか、又は置換されていなくても良い。

【0022】本発明において、単量体系(A)に含まれるアクリレート単量体が該単量体系(A)の重量に対して5重量%以上の量の、アクリル酸またはメタクリル酸の炭素数5~12のシクロアルキルエステルを含んでいると、得られる水性シリコーン変性アクリレート重合体

ポリマーを用いて皮膜を形成した際に、その皮膜が特に耐候性に優れるため好ましい。

【0023】シクロアルキル基を有するアクリレート単量体の例として下記式(1)：

【化1】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}^2$  はシクロペンチル基、シクロヘキシル基又はシクロドデシル基であり、これらシクロアルキル基は、炭素数が1~6のアルキル基、水酸基またはエポキシ基を置換基として有してもよい)で表される化合物が挙げられる。

【0024】その具体例としては、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2,3-シクロヘキセンオキシサイド等を挙げることができる。本発明において、乳化剤(B)としてのスルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体は、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つスルホン酸基、又はそのアンモニウム塩かアルカリ金属塩である基(アンモニウムスルホネート基、又はアルカリ金属スルホネート基)を有する化合物であることが好ましい。

【0025】これらのうち、ラジカル重合性の二重結合を有し、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により置換された炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~4のアルキルエーテル基、炭素数2~4のポリアルキルエーテル基、炭素数6または10のアリール基及びコハク酸基からなる群より選ばれる置換基を有する化合物であるか、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基に結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物であることが更に好ましい。

【0026】該乳化剤(B)としての硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体は、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つ硫酸エステル基又はそのアンモニウム塩かアルカリ金属塩である基を有する化合物であることが好ましい。これらのうち、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つ硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により置換され炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~4のアルキルエーテル基、炭素数2~4のポリアルキルエーテル基及び炭素数6または10のアリール基からなる群より選ばれる置換基を有する化合物であることが更に好ましい。

【0027】スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により置換されたコハク酸



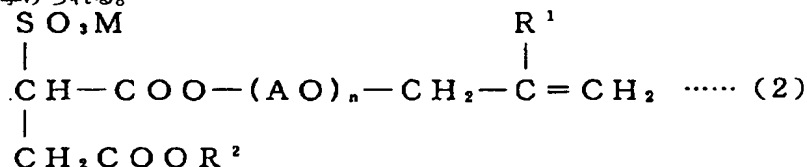
11

12

基を有する化合物の具体例として、アリルスルホコハク酸塩、たとえば、式(2)、(3)、(4)、(5)で表わされる化合物が挙げられる。

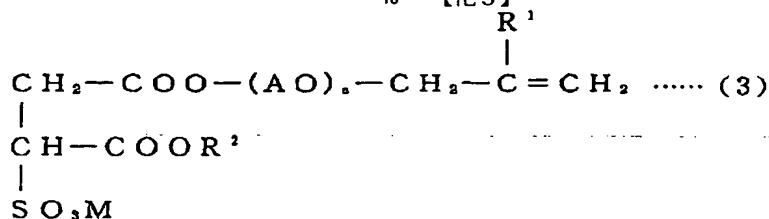
【0028】

【化2】



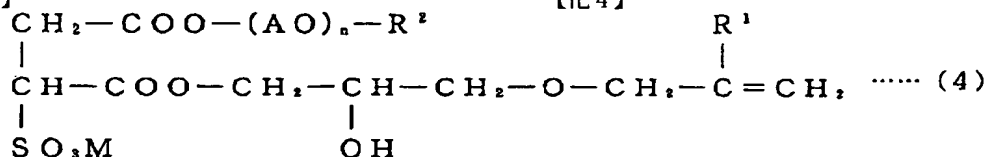
【0029】

10 【化3】



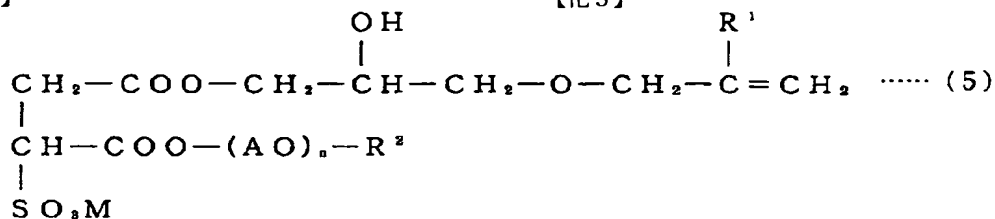
【0030】

【化4】



【0031】

【化5】



【0032】〔式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数5～10のアリール基、炭素数6～19のアラルキル基等の炭化水素基、又はその一部が水酸基、カルボン酸基等で置換されたもの、もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテル基（アルキル部分の炭素数が0～20、及びアルキレン部分の炭素数が2～4）、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル基（アルキル部分の炭素数が0～20、及びアルキレン部分の炭素数が2～4）等のアルキレンオキサイド化合物を含む有機基であり、Aは炭素数2～4個のアルキレン基または置換されたアルキレン基であり、nは0～200の整数であり、Mはアンモニウム、ナトリウムまたはカリウ

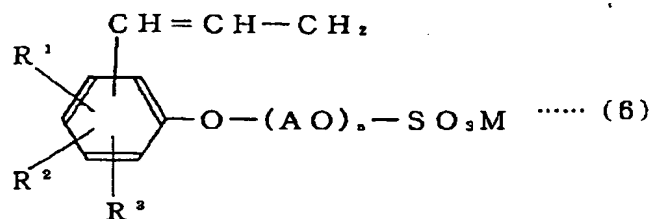
ムである。〕

【0033】上記化合物(2)及び(3)を含むものとして、例えば、三洋化成(株)製エレミノール(商標)JS-2があり、上記化合物(4)及び(5)を含むものとして、例えば、花王(株)製ラテムル(商標)S-120、S-180A及びS-180がある。またスルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により置換された炭素数2～4のアルキルエーテル基又は炭素数2～4のポリアルキルエーテル基を有する化合物の例として、式(6)、(7)で表される化合物が挙げられる。

【0034】

【化6】

13



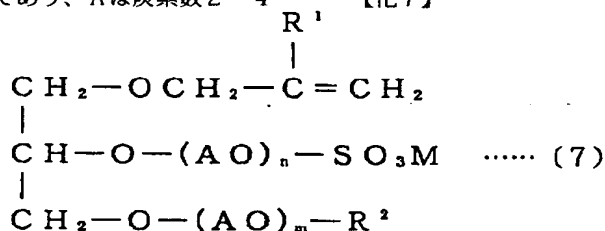
14

(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 6～18 のアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 6～18 のアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基であり、 $\text{R}^3$  は水素またはプロペニル基であり、A は炭素数 2～4

のアルキレン基であり、 $n$  は 1～200 の整数であり、M はアンモニウム、ナトリウム又はカリウムである)

【0035】

【化7】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 8～24 のアルキル基又はアシル基であり、A は炭素数 2～4 のアルキレン基であり、 $n$  は 0～20 の整数であり、 $m$  は 0～50 の整数であり、M はアンモニウム、ナトリウム又はカリウムである)

【0036】上記式 (6) で表されるアルキルフェノールエーテル系化合物として、例えば第一工業製薬 (株) 製アクアロン (商標) HS-10 があり、上記の式

(7) で表わされる化合物として、例えば旭電化工業 (株) 製アデカリアソープ (商標) SE-1025N がある。

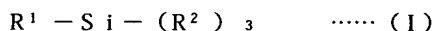
【0037】その他、スルホネート基により置換されたアリール基を有する化合物の具体例として、 $p$ -スチレンスルホン酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩が挙げられる。スルホネート基により置換されたアルキル基を有する化合物の具体例としてメチルプロパンスルホン酸アクリルアミドのアンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩、アクリル酸スルホアルキルエステルのアンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩、メタアクリル酸スルホアルキルエステルのアンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩が挙げられる。また上記以外のスルホネート基を有する化合物の具体例として、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物が挙げられる。

【0038】又、硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩により置換された炭素数 2～4 のアルキルエーテル基又は炭素数 2～4 のポリアルキルエーテル基を有する化合物の例としては、例えば上記の式 (6) と (7) で表わされる、スルホネート基により置換されたアルキルエーテル基を有する化合物と同じものがある。

【0039】これらの乳化剤 (B) として用いられるエチレン性不飽和単量体はエマルジョン中に、(i) エマルジョン粒子にラジカル重合した共重合物として存在しているか、(ii) 未反応物としてエマルジョン粒子へ吸着あるいはエマルジョン水相中に存在しているか、又は (iii) 水溶性単量体との共重合物あるいは単量体同士の共重合物としてエマルジョン粒子へ吸着、あるいはエマルジョン水相中に存在している。特に (i) の状態で存在する比率を高めることによって、エマルジョンより得られるフィルムの耐水性を高度なものとすることができる。

【0040】また乳化剤 (B) として用いたエチレン性不飽和単量体は、エマルジョンより得られるフィルムの熱分解ガスクロマトグラム質量分析 (Py-GC-MS)、又は熱分解質量分析 (Py-MS) により、同定することができる。他の方法として、エマルジョンの水相成分を分離した後、高速原子衝撃質量分析 (FABマスペクトル) によって同定することも可能である。

【0041】本発明において、シリコーン構造を有する変性剤 (C) は、下記式 (I) :



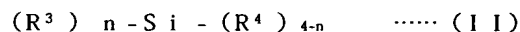
(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、炭素数 1～16 の脂肪族炭化水素基、炭素数 5～10 のアリール基、炭素数 5～6 のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数 1～10 のアクリル酸アルキル基、または炭素数 1～10 のメタクリル酸アルキル基であり、各  $\text{R}^2$  はそれぞれ、独立して、炭素数 1～8 のアルコキシ基、アセトキシ基、水酸基である) で表される、シリコーン構造を有するシラン (I) の少なくとも一種を含んでいる。

【0042】ここで、「(メタ)アクリル酸アルキル基」[(meth)acrylicalkyl group] とは、(メタ)アクリル酸アルキルに由来する置

換基であって、そのアルキル部が自由結合端を有する置換基を意味する。上記式 (I) において、 $R^1$  としてはメチル基、フェニル基、ビニル基、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピル基が好ましく、 $R^2$  としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、水酸基が好ましい。

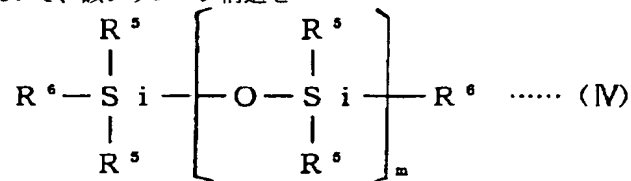
【0043】上記式 (I) で表されるシラン (I) の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。また上記変性剤 (C) が、これらシランの一種または二種以上を含んでいても良い。

【0044】本発明において、シリコーン構造を有する変性剤 (C) は、更に、環状シラン、加水分解基を有する線状シロキサン、及び式 (II) :

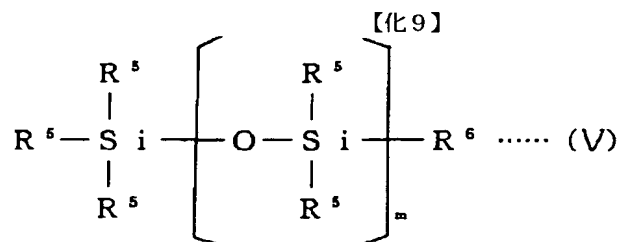


(式中、各  $R^3$  はそれぞれ、独立して、水素原子、炭素数 1~16 の脂肪族炭化水素基、炭素数 5~10 のアリール基、炭素数 5~6 のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数 1~10 のアクリル酸アルキル基又は炭素数 1~10 のメタクリル酸アルキル基であり、各  $R^4$  はそれぞれ、独立して、炭素数 1~8 のアルコキシ基、アセトキシ基又はヒドロキシル基であり、 $n$  は 0、2 または 3 である) で表されるシラン (II) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むことができ、該シラン (I) の、上記の環状シラン類、加水分解基を有するシロキサン類及びシラン (II) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種に対するモル比が少なくとも 10/100、好ましくは 35/100 以上であることが好ましい。

【0045】又、本発明において、該シリコーン構造を

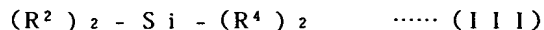


【0048】



【0049】

有する変性剤 (C) は、環状シラン及び式 (III) :



(式中、各  $R^3$  はそれぞれ、独立して、水素原子、炭素数 1~16 の脂肪族炭化水素基、炭素数 5~10 のアリール基、炭素数 5~6 のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数 1~10 のアクリル酸アルキル基又は炭素数 1~10 のメタクリル酸アルキル基であり、各  $R^4$  はそれぞれ、独立して、炭素数 1~8 のアルコキシ基、アセトキシ基又はヒドロキシル基である) で表されるシラン (III) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むことができ、該シラン (I) の、上記の環状シラン及びシラン (III) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種に対するモル比が少なくとも 10/100、好ましくは 35/100 以上である。

【0046】上記の式 (II) 及び (III) において、 $R^3$  としてはメチル基、フェニル基がとくに好ましく、 $R^4$  としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、水酸基がとくに好ましい。変性剤 (C) としては、環状シラン及び式

(III) で表されるシラン (III) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含んでいることが特に好ましい。これは、上記シラン (III) 及び環状シランの併用により、変性剤 (C) が形成するシリコーン重合体の架橋密度を低くし、重合体の構造が複雑になるのを防ぐことができ、これによって、水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンより得られるフィルムに柔軟性を付与することができるためである。式 (II) から式 (III) を除いたシランの具体例として、フェニルトリエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラエトキシシランなどが挙げられる。

【0047】また、分子中に加水分解基を有する線状シロキサンの例としては、式 (IV)、(V) 及び (VI) :

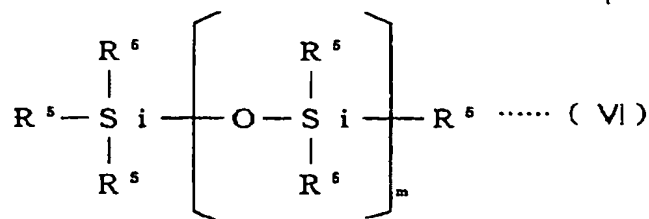
【化 8】

【化 9】

【化 10】

17

18



【0050】(式中、各 $\text{R}^5$ はそれぞれ、独立して水素、炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、炭素数5~10のアリール基、炭素数5~6のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数1~10のアクリル酸アルキル基又は炭素数1~10のメタクリル酸アルキル基であり、各 $\text{R}^6$ はそれぞれ、独立して、炭素数1~8のアルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、エポキシ基又はエチレンオキシサイド基であり、 $m$ は1~999の正の整数)で表わされる化合物が挙げられる。

【0051】上記シラン(III)の具体例として、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。また環状シランとしては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンなども用いることができる。尚、環状シランについては、カナダ国特許第842947号を参照することができる。

【0052】変性剤(C)は、上記したシラン(II)又はシラン(III)、環状シラン及び線状シロキサンから選ばれる少なくとも1種の化合物に加え、クロロシラン、例えばメチルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ビニルクロロシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルジクロロメチルシランを含むこともできる。

【0053】本発明においては、上記した変性剤(C)を、特定の乳化剤(B)を用いる単量体系(A)の乳化重合系に導入することにより、シランが加水分解・縮合し、アクリレート重合体エマルジョン粒子中にシリコンが形成される。これにより、エマルジョンから得られる皮膜について、極めて優れた耐候性及び光沢保持性が達成される。例えば、従来のアクリル系エマルジョンへ二酸化チタン等が配合された塗料より得られた皮膜が屋外などに長期曝露された場合、つやの低下は速く、光沢保持性の水準は低い。しかし、本発明の水溶性シリコン変性アクリレート重合体エマルジョンに二酸化チタン等が配合された塗料より得られた皮膜は、屋外などに長期曝露されても、つやが低下しにくく、光沢保持性は極めて

優れている。

【0054】上記したシラン縮合物の存在は、 $^{29}\text{Si}$  NMR ( $^{29}\text{Si}$ 核磁気共鳴スペクトル)、または $^1\text{H}$  NMR (プロトン核磁気共鳴スペクトル)によって知ることができる。例えば、シラン(I)の縮合物は、 $^{29}\text{Si}$  NMRのケミカルシフトが-40~-80 PPMにピークを示すことで同定することができる。また、シラン(III)あるいは環状シランの縮合物は $^{29}\text{Si}$  NMRのケミカルシフトが-16~-26 PPMにピークを示すことで同定することができる。本発明においては、該変性剤(C)を上記乳化重合の系に添加して、該エマルジョンのシリコン変性を上記の乳化重合中に行うことが好ましい。

【0055】又、本発明の好ましい1つの態様によれば、該単量体系(A)が、アクリレート単量体を含み且つ互いに同じか異なった単量体系( $\text{A}^1$ )及び( $\text{A}^2$ )よりなり、該乳化剤(B)が、該スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、該硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体及びそれ等の混合物よりなる群から選ばれ且つ互いに同じか異なった乳化剤( $\text{B}^1$ )及び( $\text{B}^2$ )よりなり、上記乳化重合をステップ(1)及びステップ(2)の順で行い、ステップ(1)においては、該単量体系( $\text{A}^1$ )を、乳化剤( $\text{B}^1$ )の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより、シードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得、ステップ(2)においては、該単量体系( $\text{A}^2$ )及び該乳化剤( $\text{B}^2$ )を、必要に応じて水性媒体と共に、該予備的水性アクリレート重合体エマルジョンに添加することによって、乳化重合を行い最終的な所望エマルジョンである水性アクリレート重合体エマルジョンを得、該シリコン構造を有する変性剤(C)を用いて、該乳化重合中か又は該乳化重合後にシリコン変性してなる水性シリコン変性アクリル重合体エマルジョンが提供される。

【0056】上記のステップ(2)において、該変性剤(C)を添加し、乳化重合中にシリコン変性を行ってもよく、又上記の最終的な所望のエマルジョンである水性アクリレート重合体エマルジョンを該変性剤(C)で処理して該乳化重合後に該シリコン変性を行なってもよい。

【0057】また、上記のステップ(1)において、単量体系( $\text{A}^1$ )及び乳化剤( $\text{B}^1$ )の合計重量に対し、該単量体系( $\text{A}^1$ )を80~99.95重量%、好

ましくは 90~99.9 重量%、該乳化剤 (B<sup>1</sup>) を、0.05~20 重量%、好ましくは 0.1~10 重量% 用い、ステップ (2) においては、単量体系 (A<sup>2</sup>) 及び乳化剤 (B<sup>2</sup>) の合計重量に対して、該単量体系 (A<sup>2</sup>) を 80~99.95 重量%、好ましくは 90~9

$$\frac{1}{2} \leq \frac{(A^1) + (A^2) + (B^1) + (B^2)}{(C)} \leq \frac{99}{1} \dots\dots (b)$$

〔式中、(A<sup>1</sup>)、(A<sup>2</sup>)、(B<sup>1</sup>)、(B<sup>2</sup>) 及び (C) は、(A<sup>1</sup>)、(A<sup>2</sup>)、(B<sup>1</sup>)、(B<sup>2</sup>) 及び (C) の合計重量に対する、単量体系 (A<sup>1</sup>)、単量体系 (A<sup>2</sup>)、乳化剤 (B<sup>1</sup>)、乳化剤 (B<sup>2</sup>) 及び変性剤 (C) のそれぞれの重量%である。〕で表わされる関係を満足する量用いることができる。

【0059】該単量体系 (A<sup>1</sup>) 及び乳化剤 (B<sup>1</sup>) の合計重量の、該単量体系 (A<sup>2</sup>) 及び乳化剤 (B<sup>2</sup>) の合計重量に対する比は、1/99~99/1、好ましくは 5/95~95/5 であることが好ましい。この重量比率の範囲内では、エマルジョンを特に安定に得ることができ、又、エマルジョンより得られるフィルムの耐水性、耐候性が特に優れている。

【0060】上記のステップ (1) において、該単量体系 (A<sup>1</sup>) が、該単量体系 (A<sup>1</sup>) の重量に対して 0.5~30 重量%のカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含むことが好ましく、更に該単量体系

(A<sup>1</sup>) の重量に対して 1~20 重量%のカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含むことが特に好ましい。一方、上記のステップ (2) では、該単量体系

(A<sup>2</sup>) はカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含まなくてもよいが、該単量体系 (A<sup>2</sup>) の重量に対して 1~2 重量%のカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含んでいてもよい。これらカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体は、上記した加水分解基を有するシランの加水分解反応および縮合反応を促進させるための触媒としても作用するので、好ましく用いることができる。

【0061】本発明において、(A)、(B) および (C) より形成される重合体中のケイ素含有量は、重合体の重量に対し 1~10 重量%であることが好ましい。この重量比の範囲内では、エマルジョンが特に安定に得られ、エマルジョンより得られるフィルムの耐水性、耐候性が特に優れている。

【0062】本発明の実施には通常の乳化重合法が採用できるが、乳化重合をステップ (1) とステップ (2) の 2 段階で行ない、ステップ (1) において乳化重合によってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを調製した後、更にステップ (2) で乳化重合を行う場合、シリコン変性を行なうための具体的方法としては、例えば以下に述べる 2 通

9.9 重量%、該乳化剤 (B<sup>2</sup>) を 0.05~20 重量%、好ましくは 0.1~10 重量%用い、該シリコン構造を有する変性剤 (C) を、以下の式 (b) :

【0058】

【数 4】

りの方法を挙げることができる。しかし、これらの方法には限定されない。

【0063】(i) シードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンの重合温度を保ったまま、変性剤 (C) を添加し、次いで変性剤

(C) のシランの重合の進行中、単量体系 (A<sup>2</sup>) および乳化剤 (B<sup>2</sup>) を反応系へ同時に又は逐次導入する方法、及び (i i) シードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンの重合温度を保ったまま、変性剤 (C) と、単量体系 (A<sup>2</sup>) および乳化剤 (B<sup>2</sup>) を反応系へ同時に導入する方法、などがあり、また上記の各方法を組み合わせて実施することも可能である。

【0064】またステップ (1) のシードラテックスおよびステップ (2) の乳化重合中の水素イオン濃度 (pH) は、通常 pH 4.0 以下で実施され、好ましくは pH 3.0 以下で実施される。本発明では、乳化重合を水性媒体中で行うが、水性媒体としては、主に水が用いられるが、炭素数 1~3 の低級アルコール又はアセトン等の水に可溶性溶媒を水に添加して水性媒体として使用することもできる。この際添加する水以外の溶媒の量は、エマルジョン中に 20% 以下であることが好ましい。

又、得られたエマルジョン中の分散質 (固形分) と分散媒としての水性媒体との重量比は 70/30 以下、好ましくは 30/70 以上 65/35 以下である。

【0065】乳化重合においては、ラジカル重合触媒として、熱または還元性物質などによってラジカル分解してエチレン性不飽和単量体の付加重合を起こさせることができ、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物等を有利に使用することができる。

【0066】その例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2-アゾビス (2-ジアミノプロパン) ハイドロクロライド、2, 2-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等を挙げることができるが、加水分解性シランの加水分解反応および縮合反応を促進させるための触媒としても効果のある過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムを用いることが好ましい。ラジカル重合触媒の量としては、エチレン性不飽和単量体に

対して通常 0.1~1 重量%を用いることができる。

【0067】通常、重合反応は常圧下、65~90℃の重合温度で行なうことが好ましいが、モノマーの重合温度における蒸気圧等の特性に合わせ、高圧下でも実施することができる。重合時間としては、導入時間と、導入後の熟成 (c o o k i n g) 時間がある。導入時間は、各種原料を反応系へ同時に導入する場合は通常数分であり、各種原料を反応系へ逐次導入する場合は重合による発熱が除熱可能な範囲で反応系へ逐次導入するため、最終的に得られるエマルジョン中の重合体濃度によっても異なるが、通常 10 分以上である。導入後の熟成 (c o o k i n g) 時間としては、少なくとも 10 分以上であることが好ましい。この重合時間以下では、各原料がそのまま残留したり、加水分解性シランが縮合せずに加水分解物のまま残留してしまう恐れがある。

【0068】なお、重合速度の促進、及び 70℃以下の低温での重合が望まれるときには、例えば重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせて用いると有利である。更に、分子量を調節するために、ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤を任意に添加することも可能である。

【0069】本発明では、スルホン酸基またはスルホネート基、あるいは硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体を含む乳化剤 (B) 以外に、通常の界面活性剤を併用することもできる。例えば、脂肪酸石鹸、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸塩等のアニオン型界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等の非反応性ノニオン型界面活性剤；及び旭電化工業 (株) 製アデカリアソープ NE-20、NE-30、NE-40 等の  $\alpha$ -[1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル]- $\omega$ -ヒドロキシポリオキシエチレン、及び第一製薬工業 (株) 製アクアロン RN-10、RN-20、RN-30、RN-50 等のポリオキシエチレンアルキルプロピルフェニルエーテル等の反応性ノニオン型界面活性剤といわれるエチレン性不飽和単量体と共重合可能なノニオン型界面活性剤等を併用することができる。

【0070】上記の界面活性剤の使用量は、エマルジョンに対する重量%として、アニオン型界面活性剤については 0.5%以下、好ましくは 0.25%以下、更に好

#### 顔料ディスパージョン

水	82.5部
ポイズ 530 [分散剤：日本国花王 (株) 製]	7.5部
トリポリリン酸ナトリウムの 5%水溶液	7.5部
ダイセル HEC SP-600 の 3%水溶液	

ましくは 0.1%以下であり、非反応性ノニオン型界面活性剤及び反応性ノニオン型界面活性剤については、2.0%以下、好ましくは 1.0%以下、更に好ましくは 0.5%以下である。この範囲を超えて使用すると、水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンから形成されるフィルムの耐水性が著しく低下する。

【0071】本発明では乳化重合終了後、成膜時の硬化触媒として、例えばジブチルすずジラウレート、ジオクチルすずジラウレート、ジブチルすずジアセテート、オクチル酸すず、ラウリン酸すず、オクチル酸鉄、オクチル酸鉛、テトラブチルチタネート等の有機酸の金属塩、 $n$ -ヘキシルアミン、1,8-ジアザビシクロ [5,4,0]-7-ウンデセン等のアミン化合物を、本発明の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンへ添加することができる。なおこれらの硬化用触媒が水溶性でない場合には、その使用に際して、界面活性剤と水を用いてエマルジョン化しておくことが望ましい。

【0072】本発明の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンには、エマルジョンの長期の分散安定を保つため、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジメチルアミノエタノール等のアミン類を用いて pH 5~10 の範囲に調整することが好ましい。本発明によって製造される水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンは、分散質の平均粒子径として、10~1,000 nm であることが好ましい。

【0073】本発明の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンは、塗料、建材の下地処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤及び編織布の仕上げ剤として有用であり、特に塗料及び建材の仕上げ材として有用である。本発明の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンには、通常水系塗料等に添加配合される成分、例えば成膜助剤、増粘剤、消泡剤、顔料、分散剤、染料、防腐剤等を任意に配合することができる。

#### 【0074】

【実施例】実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものでない。尚、実施例及び比較例中の部及び%はそれぞれ重量部、及び重量%を表す。また、得られた水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンの物性試験については、該エマルジョンを用いて下記に示す配合組成で塗料を調製し、以下に示す試験方法に従って試験を実施した。

#### 【0075】＜塗料配合組成＞

23

24

[増粘剤：日本国ダイセル化学工業（株）製] 25.0部  
ノブコ1497VD

[消泡剤：日本国サンノブコ（株）製] 2.5部  
タイペークR-930

[ルチル型酸化チタン：日本国石原産業（株）製] 375.0部

## 【0076】

## レットダウン成分

各実施例、比較例の

エマルジョン（固形分換算） 460.0部

エチレングリコール

モノブチルエーテル 60.0部

エチレングリコール

モノ2-エチルヘキシルエーテル 10.0部

水 30.0部

ノブコ1497VD 1.0部

## 【0077】＜試験方法＞

## (i) 初期光沢値、光沢保持率

上記の顔料ディスパージョンとレットダウン成分を混合して調製した塗料をワイヤーコーターNo. 50を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、室温にて30日間乾燥させた。そのときの60度-60度鏡面反射率を初期光沢値として測定した（これを試験開始時間、即ちゼロ時間とする）。

【0078】引き続きサンシャイン型ウエザオメーター（スガ試験機（株）製、WEL-SUN-DC）を使用して曝露試験（降雨サイクル；12分/時間、ブラックパネル温度60～66℃）を行なった。曝露3000時間後の60度-60度鏡面反射率を最終的な光沢値として測定し、これを初期光沢値で割り、この値を光沢保持率として算出した。

## 【0079】(ii) 耐水性

上記塗料をワイヤーコーターNo. 50を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、室温にて2時間乾燥した。さらに50℃で2日間乾燥した後、40℃の水に30日間浸漬しその状態を目視にて観察した。その際の判定基準は以下の通りである。

## 【0080】（判定基準）

◎：ふくれ、つやびけがまったく見られない。

○：ふくれはややあるが、つやびけは見られない。

△：ふくれがあり、つやびけも見られる。

×：全面がふくれ、つやびけが著しい。

【0081】（実施例1）攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水300部、メタクリル酸メチル52部、アクリル酸ブチル40部、メタクリル酸8部、及びラテムルS-180A〔エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に持つスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩、花王（株）製〕の20%水溶液20部を投入し、反応容器中の温度を78℃に上げてから、過硫酸アンモニウム0.5部を

添加して1時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。上記エマルジョンの水素イオン濃度を測定したところpH1.8であった。

【0082】次に、水330部、メタクリル酸メチル207部及びアクリル酸ブチル190部、メタクリル酸3部、ラテムルS-180Aの20%水溶液20部及び過硫酸アンモニウム1.0部の混合液、及びγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.5部、ジメチルジメトキシシラン25部及びメチルトリメトキシシラン25部からなる混合液とを反応容器中へ別々の滴下槽より3時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を80℃に保った。流入が終了してから反応容器中の温度を85℃にして6時間保った。室温まで冷却した後、水素イオン濃度を測定したところpH2.1であった。

【0083】上記の混合液に25%アンモニア水溶液を添加してpH8に調整してから100メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体の重量に対して0.02%と非常にわずかであった。得られたエマルジョンの固形分は44.0%、平均粒子径1080Åであった。このエマルジョンを用いて塗料を調製し、初期光沢値、光沢保持率及び耐水性の試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0084】（実施例2）攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水300部、メタクリル酸メチル37部、アクリル酸ブチル40部、メタクリル酸シクロヘキシル15部、メタクリル酸8部、ラテムルS-180A〔エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に持つスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩、花王（株）製〕の20%水溶液20部を投入し、反応容器中の温度を78℃に上げてから、過硫酸アンモニウム0.5部を添加して1時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。上記エ

マルジョンの水素イオン濃度を測定したところ pH 1.8 であった。

【0085】次に、水 330 部、メタクリル酸メチル 177 部、アクリル酸ブチル 160 部、メタクリル酸シクロヘキシル 60 部、メタクリル酸 3 部、ラテムル S-180A の 20% 水溶液 20 部、及び過硫酸アンモニウム 1.0 部の混合液、及び  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.5 部、ジメチルジメトキシシラン 2.5 部、メチルトリメトキシシラン 2.5 部からなる混合液とを反応容器中へ別々の滴下槽より 3 時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を 80℃ に保った。流入が終了してから反応容器中の温度を 85℃ にして 6 時間保った。室温まで冷却した後、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.1 であった。

【0086】上記の混合液に 25% アンモニア水溶液を添加して pH 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.02% と非常にわずかであった。得られたエマルジョンの固形分は 44.0%、平均粒子径 1080 Å であった。このエマルジョンを用いて塗料を調製し、初期光沢値、光沢保持率および耐水性の試験を行なった。その結果を表 1 に示した。

【0087】（比較例 1）攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水 300 部、メタクリル酸メチル 52 部、アクリル酸 *n*-ブチル 40 部、メタクリル酸 8 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム〔ペレックス（商標）OT-P、花王（株）製〕の 40% 水溶液 4 部及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル〔エマルゲン（商標）950、花王（株）製〕の 25% 水溶液 1 部を投入し、反応容器中の温度を 78℃ に上げてから、過硫酸アンモニウム 0.5 部を添加して 1 時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。上記エマルジョンの水素イオン濃度を測定したところ pH 1.8 であった。

【0088】次に、水 330 部、メタクリル酸メチル 207 部、アクリル酸 *n*-ブチル 190 部、メタクリル酸 3 部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル〔エマルゲン 950、花王（株）製〕の 25% 水溶液 5 部及び過硫酸アンモニウム 1.0 部の混合液と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.5 部、ジメチルジメトキシシラン 2.5 部及びメチルトリメトキシシラン 2.5 部からなる混合液とを反応容器中へ別々の滴下槽より 3 時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を 80℃ に保った。

【0089】流入が終了してから反応容器中の温度を 85℃ にして 6 時間保った。室温まで冷却した後、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.2 であった。上記の混合液に 25% アンモニア水溶液を添加して pH 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過され

た凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.02% と非常にわずかであった。得られたエマルジョンの固形分は 44.1%、平均粒子径 1050 Å であった。このエマルジョンを用いて前記した塗料を調製し、初期光沢値、光沢保持率及び耐水性の試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0090】（比較例 2）攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水 300 部、メタクリル酸メチル 52 部、アクリル酸ブチル 40 部、メタクリル酸 8 部、及びラテムル S-180A〔エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に持つスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩、花王（株）製〕の 20% 水溶液 20 部を投入し、反応容器中の温度を 78℃ に上げてから、過硫酸アンモニウム 0.5 部を添加して 1 時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。上記エマルジョンの水素イオン濃度を測定したところ pH 1.8 であった。

【0091】次に、水 330 部、メタクリル酸メチル 207 部、アクリル酸ブチル 190 部、メタクリル酸 3 部、ラテムル S-180A の 20% 水溶液 20 部及び過硫酸アンモニウム 1.0 部の混合液、及びジメチルジメトキシシラン 50 部を反応容器中へ別々の滴下槽より 3 時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を 80℃ に保った。

【0092】流入が終了してから反応容器中の温度を 85℃ にして 6 時間保った。室温まで冷却した後、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.1 であった。上記の混合液に 25% アンモニア水溶液を添加して pH 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.02% と非常にわずかであった。得られたエマルジョンの固形分は 43.5%、平均粒子径 980 Å であった。このエマルジョンを用いて塗料を調製し、初期光沢値、光沢保持率および耐水性の試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0093】（比較例 3）攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水 300 部、メタクリル酸メチル 52 部、アクリル酸ブチル 40 部、メタクリル酸 8 部、ラテムル S-180A〔エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に持つスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩、花王（株）製〕の 20% 水溶液 20 部を投入し、反応容器中の温度を 78℃ に上げてから、過硫酸アンモニウム 0.5 部を添加して 1 時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。上記エマルジョンの水素イオン濃度を測定したところ pH 1.8 であった。

【0094】次に、水 330 部、メタクリル酸メチル 207 部、アクリル酸ブチル 190 部、メタクリル酸 3



部、ラテムル S-180A の 20% 水溶液 20 部及び過硫酸アンモニウム 1.0 部の混合液を滴下槽より 3 時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を 80℃ に保った。流入が終了してから反応容器中の温度を 85℃ にして 6 時間保った。

【0095】室温まで冷却した後、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.1 であった。上記混合液に 25% アンモニア水溶液を添加して pH 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.02% と非常にわずかであった。得られたエマルジョンの固形分は 43.0%、平均粒子径 1080 Å であった。このエマルジョンを用いて塗料を調製し、初期光沢値、光沢保持率および耐水性の試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0096】（実施例 3）攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水 300 部、メタクリル酸メチル 37 部、アクリル酸 n-ブチル 40 部、メタクリル酸シクロヘキシル 15 部、メタクリル酸 8 部、及びラテムル S-180A の 20% 水溶液 20 部を投入し、反応容器中の温度を 78℃ に上げてから過硫酸アンモニウム 0.5 部を添加して 1 時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。上記エマルジョンの水素イオン濃度を測定したところ pH 1.9 であった。

【0097】次に、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.5 部、ジメチルジメトキシシラン 25 部及びメチルトリメトキシシラン 25 部からなる混合液を 5 分間かけて投入した後、続いて水 330 部、メタクリル酸メチル 180 部、アクリル酸ブチル 160 部、メタクリル酸シクロヘキシル 60 部、ラテムル S-180A の 20% 水溶液 20 部及び過硫酸アンモニウム 1.0 部の混合液を反応容器中へ滴下槽より 3 時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を 80℃ に保った。

【0098】流入が終了してから反応容器中の温度を 85℃ にして 6 時間保った。室温まで冷却した後、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.1 であった。25% アンモニア水溶液を添加して pH 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.02% と非常にわずかであった。得られたエマルジョンの固形分は 44.0%、平均粒子径 970 Å であった。このエマルジョンを用いて塗料を調製し、初期光沢値、光沢保持率および耐水性の試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0099】（実施例 4）攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水 400 部、メタクリル酸 n-ブチル 122 部、メタクリル酸メチル 60 部、メタクリル酸 18 部、及びラテムル S-180A の 20% 水溶液 30 部を投入し、反応容器中の温度を 78℃ に上げてから、過硫酸アンモニウム 1.0 部を添加

して 1 時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。上記エマルジョンの水素イオン濃度を測定したところ pH 1.7 であった。

【0100】次に、反応容器中の温度を 60℃ に保ったままジメチルジメトキシシラン 50 部及びメチルトリメトキシシラン 50 部からなる混合液を 5 分間かけて投入した後、80℃ にて 2 時間保った。次に水 230 部、メタクリル酸 n-ブチル 140 部、メタクリル酸シクロヘキシル 150 部、メタクリル酸 10 部、p-スチレンスルホン酸ナトリウムの 20% 水溶液 18 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 20% 水溶液 2 部及び過硫酸アンモニウム 1.0 部の混合液と、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.5 部とを反応容器中へ別々の滴下槽より 3 時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を 80℃ に保った。

【0101】流入が終了してから反応容器中の温度を 85℃ にして 6 時間保った。室温まで冷却した後、pH を測定したところ 2.0 であった。25% アンモニア水溶液を添加して pH 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.02% と非常にわずかであった。得られたエマルジョンの固形分は 45.4%、平均粒子径 1020 Å であった。このエマルジョンを用いて塗料を調製し、初期光沢値、光沢保持率および耐水性の試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0102】（実施例 5）攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水 300 部、アクリル酸シクロヘキシル 40 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシシクロヘキシル 15 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 30 部、アクリル酸 15 部、及びアデカリアソーブ SE-1025N [旭電化工業（株）製] 25% 水溶液 20 部を投入し、反応容器中の温度を 78℃ に上げてから、過硫酸アンモニウム 0.5 部を添加して 1 時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。水素イオン濃度を測定したところ pH 1.8 であった。引き続き反応容器中の温度を 60℃ に保ったままジメチルジメトキシシラン 25 部及びメチルトリメトキシシラン 25 部からなる混合液を 5 分間かけて投入した後、80℃ にて 2 時間保った。

【0103】次に水 330 部、アクリル酸シクロヘキシル 280 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 120 部、アデカリアソーブ SE-1025N 25% 水溶液 18 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 20% 水溶液 2 部及び過硫酸アンモニウム 1.0 部の混合液と、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.5 部とを反応容器中へ別々の滴下槽より 3 時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を 80℃ に保った。流入が終了してから反応容器中の温度を 85℃ にして 6

時間保った。室温まで冷却した後、pHを測定したところ2.0であった。25%アンモニア水溶液を添加してpH8に調整してから100メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して0.02%と非常にわずかであった。得られたエマルジョンの固形分は44.0%、平均粒子径1190Åであった。このエマルジョンを用いて塗料を調製し、初期光沢値、光沢保持率および耐水性の試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0104】(実施例6~10)

(1) シードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンの調製  
攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応容器に、水381.5部、アクリル酸ブチル40部、メタクリル酸メチル40部、イタコン酸5部、メタクリル酸10部、スチレン5部、アクアロンHS-10【エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に持つポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム：第一工業製薬(株)製】の25%水溶液18部を投入し、反応容器中の温度を78℃に上げてから、過硫酸アンモニウム0.5部を添加して1時間保った。これによってシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョンを得た。上記エマルジョンの水素イオン濃度を測定したところpH1.7であった。

表 1

(試験項目)	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
初期光沢値	81	84	82	84	80	79	65	80
光沢保持率	80	98	95	96	91	85	60	48
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎

#### 【0108】(判定基準)

◎：ふくれ、つやびけがまったく見られない。  
○：ふくれはややあるが、つやびけは見られない。  
△：ふくれがあり、つやびけも見られる。  
×：全面がふくれ、つやびけが著しい。

#### 【0105】(2) 種々のエマルジョン(a~e)の製造

次に、それぞれ、表2に示すシードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョン、乳化剤としてのアクアロンHS-10の25%水溶液80部、過硫酸アンモニウム5部、水655部と、単量体系(A)として、それぞれ表2に示す単量体との混合液と、またそれぞれ表2に示す加水分解性シランとを反応溶液中へ別々の滴下槽より3時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を80℃に保った。流入が終了してから反応容器中の温度を85℃にして6時間保った。室温まで冷却した後pHを測定したところpH1.5~2.5の範囲にあり、25%アンモニア水溶液を添加してpH8に調整してから100メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対してすべて0.5%以下であった。これ等のエマルジョンについて前記した塗料配合をし、初期光沢値、光沢保持率および耐水性の試験を行なった。その結果を表2に示した。

#### 【0106】(3) 試験結果

実施例6~10のエマルジョンa~eの初期光沢値、光沢保持率および耐水性は、極めて優れていた。

#### 【0107】

#### 【表1】

\*：実施例及び比較例で調製した塗料の中で、耐水性は○及び△のものはなかった。

#### 【0109】

#### 【表2】

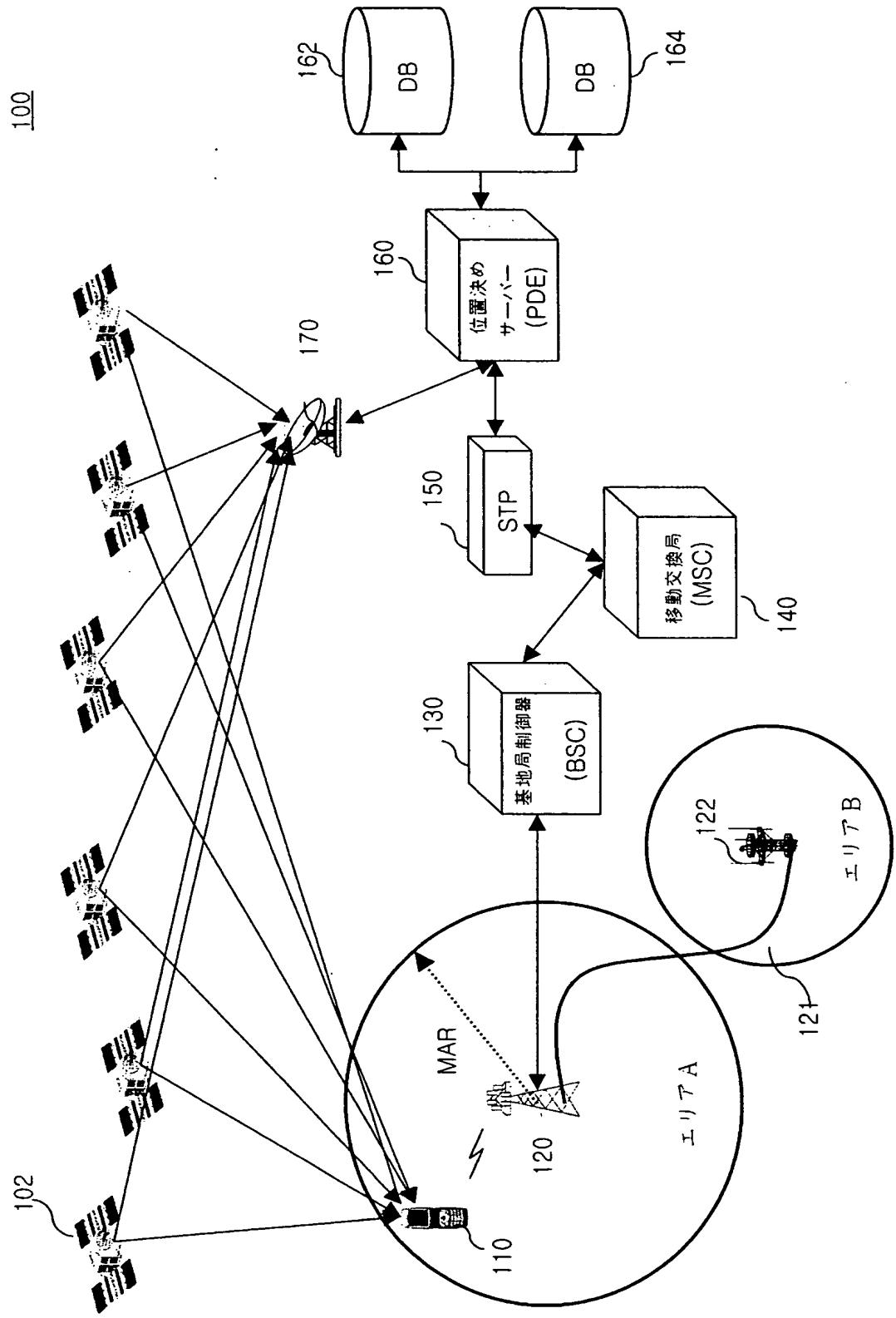
表 2

実施例	6	7	8	9	10
エマルジョンの種類	a	b	c	d	e
シードラテックスが分散してなる予備的水性アクリレート重合体エマルジョン(重量部)	1000	1000	1000	200	200
〔単量体系(A)として使用した単量体〕(重量部)					
アクリル酸n-ブチル	390	390	390	350	
アクリル酸2-エチルヘキシル					350
メタクリル酸メチル	590	590	590	585	585
スチレン				50	50
メタクリル酸	20	20	20	15	15
〔乳化剤(B)として使用する単量体を含む水溶液〕(重量部)					
アクアロンHS-10の25%水溶液	80	80	80	80	80
〔変性剤(C)として使用した加水分解性シラン〕(重量部)					
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン				5	5
メチルトリエトキシシラン	100	45	45	50	50
ジメチルジエトキシシラン		100		50	
オクタメチルシクロテトラシロキサン			200		50
〔試験項目〕					
初期光沢値 (%)	79	82	78	76	77
光沢保持率 (%)	80	85	85	91	76
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎

## 【0110】

【発明の効果】本発明の水性シリコーン変性アクリレート重合体エマルジョンは、従来達成できなかった、撥水性、耐水性、耐候性、顔料分散性、光沢保持性、耐汚染

性、密着性に極めて優れた皮膜を形成し得るので、塗料、建材の下地処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤、又は編織布の仕上げ剤として有用であり、特に塗料用、建材の仕上げ材として有用である。



【図1】